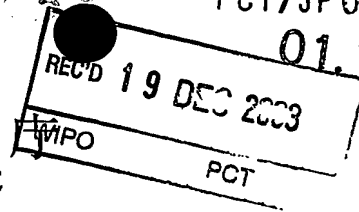


REC'D 03 JUN 2005
PCT/JPO3/15336
01.12.03

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月10日

出願番号
Application Number: 特願2002-358249
[ST. 10/C]: [JP2002-358249]

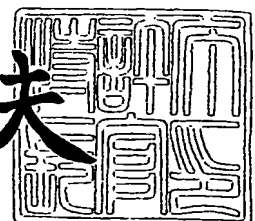
出願人
Applicant(s): 三菱瓦斯化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3097603

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-397

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 9/08

【発明者】

 【住所又は居所】 札幌市北区北 1 3 条西 8 丁目

 【氏名】 原 正治

【発明者】

 【住所又は居所】 札幌市北区北 1 3 条西 8 丁目

 【氏名】 福原 彊

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マイクロ波によるフッ素化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基質とフッ素化剤、或いは必要に応じて反応剤の共存下に、マイクロ波、及び／又はマイクロ波近傍の電磁波照射下に該基質をフッ素化する方法。

【請求項 2】 フッ素化剤が、HF と塩基からなる錯化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 基質が、 α 位、 β 位、または γ 位の置換基によって活性化された水素原子を有する化合物、シリルエーテル化合物、若しくは官能基として、不飽和基、水酸基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基を有する化合物、或いはヘテロ原子を持つ事のある 3 員環以上の多員環化合物である請求項 1、及び 2 に記載の方法。

【請求項 4】 基質が、糖類、シクロプロパン環、オキシラン環、アジリジン環、アジリン環、または 1, 3 - ジチアン環を含有する事のある請求項 1 から 3 に記載の方法。

【請求項 5】 フッ素化剤がトリアルキルアミン - HF 錯体である、請求項 1 から 4 に記載の方法。

【請求項 6】 フッ素化剤がトリエチルアミン - 3 HF 錯体である、請求項 1 から 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はフッ素化方法、特にマイクロ波（マイクロ波及び／又はマイクロ波近傍の電磁波で 0. 3 から 3 0 0 G H z の範囲の電磁波を指す）照射下に、HF - 塩基からなるフッ素化剤と基質、或いは必要に応じて反応剤の共存下に、基質をフッ素化する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

含フッ素化合物は、フッ素原子に由来する特異な性質が有用な機能発現に繋がる事から医薬、電子材料分野を始めとする様々な分野に於いて注目を集めており、応用例には枚挙の遑が無い。この為、効果的にフッ素原子を基質に導入する方法が種々検討されている。良く知られたフッ素化技術としては、フッ素ガスによる直接フッ素化法（例えば、特許文献1参照）、ハロゲン原子を持つ化合物にHF、或いはKF等のフッ素のアルカリ金属塩を用いてハロゲン-フッ素交換を行う、所謂、ハロゲン交換法（例えば、非特許文献1参照）、フッ化水素とピリジンやトリエチルアミン等の塩基類を用いる方法、超原子価ヨウ素、例えばIF₅等を用いる方法、SF₄、DAST、或いはYarovenko試薬の様なフルオロアルキルアミン等の特定のフッ素化剤を用いる方法や電解フッ素化法等が挙げられる（例えば、非特許文献2参照）。

【0003】

従来技術のフッ素ガスやSF₄、或いはDAST等を用いるフッ素化法は反応の安全性の点で大きな問題がある事から（例えば、非特許文献2参照）、簡便にかつ安全にフッ素原子を導入できる求核フッ素化剤、例えば、HF-塩基類は、塩基に配位するHF分子の数が変わると蒸留可能となり、腐食の恐れが無く、ガラス容器を用い得る事等から、研究開発の初期段階で良く使われており、その応用について詳述された文献もある（例えば、非特許文献3、及び4参照）。例えば、 α 位のカルボニル基によって活性化されたハロゲン含有化合物に対するハロゲン-フッ素交換、トリクロロピリミジン類のハロゲン-フッ素交換、及び糖トリフレーートのハロゲン-フッ素交換による糖のフッ素化、オキシラン化合物の開環フッ素化（フルオロヒドリン化）によるフルオロエタノール類の合成、不飽和化合物のハロフルオロ化、或いはフルオロスルフェニル化、脱ジアゾフッ素化によるフルオロベンゼン合成、1,3-ジチオランやヒドラゾン類のgem-ジフッ素化、或いはシリルエーテル類の脱保護反応等が実施出来る。

【0004】

しかし、HF-塩基類は、HFを容易に放出しない様に安全性を高める事が出来る反面、求核性を持ったフッ素アニオンが放出し難くなり、反応性も低いと言う欠点を併せ持つものであった。従って、反応成績を上げる為には過酷な条件を

必要とし、所望の反応を進行させる事が困難である事も多い。その他にも、工業的な観点から、より低温、短時間で反応を完結し、エネルギーコストを改善する余地が残されている。

【0005】

【特許文献1】

特開昭53-1827号公報

【非特許文献1】

有機合成化学、47巻、有機合成化学協会発行、1999年、p.258

【非特許文献2】

Chemistry of Organic Fluorine CompoundsII, Monograph, American Chem. Society, 1995, p.187

【非特許文献3】

Journal fur praktische Chemie Chemiker-Zeitung, 338(1996) p. 99-113

【非特許文献4】

G. A. Olah, Synthetic Fluorine Chemistry chapter 8, 1992 John Wiley.

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、例えば、 α 位、 β 位、または γ 位の置換基によって活性化された水素原子を有する化合物、シリルエーテル化合物、若しくは官能基として、不飽和基、水酸基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基を有する化合物、或いはヘテロ原子を持つ事のある3員環以上の多員環化合物等の種々の基質に対するフッ素化反応、即ちハロゲン化合物類のハロゲン-フッ素交換、オレフィンやアルキン等の不飽和基のハロフルオロ化、或いはフルオロスルフェニル化、ニトロフルオロ化、アルコールや糖類の水酸基のフッ素化、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基の脱ジアゾフッ素化等に代表される該官能基のフッ素への変換、環状化合物類の開環フッ素化、1,3-ジチオランやヒドラゾン等のgem-ジフッ素化、オルソチオエステル類のgem-トリフッ素化、酸化的フッ素化、還元的フッ素化反応やシリルエーテル類の脱保護反応に於いて取り扱いの容易なHF-塩基錯体を用いてフッ素化反応

を熱反応に比べてより短時間で効率的に進行させる方法を提供する事にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決する為に、従来、フッ素化反応への応用が殆ど省みられていなかったマイクロ波によるフッ素化反応の促進を試みた。その結果、トリエチルアミン- HF 等の腐食性の無い、安定で反応性の低い、 HF -塩基類を用いても、穏和な条件で、短時間、効率的にフッ素化が可能である事を見出し、本発明に到達した。

【0008】

即ち、本発明は、基質とフッ素化剤、或いは必要に応じて反応剤の共存下に、マイクロ波、及び／又はマイクロ波近傍の電磁波照射下に該基質をフッ素化する方法であり、フッ素化剤が HF と塩基からなる錯化合物である事を特徴とする、 α 位、 β 位、または γ 位の置換基によって活性化された水素原子を有する化合物、シリルエーテル化合物、若しくは官能基として、不飽和基、水酸基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基を有する化合物、或いはヘテロ原子を持つ事のある3員環以上の多員環化合物等の基質をフッ素化する(1)から(6)に示す方法である。

(1)基質とフッ素化剤、或いは必要に応じて反応剤の共存下に、マイクロ波、及び／又はマイクロ波近傍の電磁波照射下に該基質をフッ素化する方法。

(2)フッ素化剤が、 HF と塩基からなる錯化合物である(1)に記載の方法。

(3)基質が、 α 位、 β 位、または γ 位の置換基によって活性化された水素原子を有する化合物、シリルエーテル化合物、若しくは官能基として、不飽和基、水酸基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基を有する化合物、或いはヘテロ原子を持つ事のある3員環以上の多員環化合物である(1)、及び(2)に記載の方法。

(4)基質が、糖類、シクロプロパン環、オキシラン環、アジリジン環、アジリン環、または1, 3-ジチアン環を含有する事のある(1)から(3)に記載の方法。

(5)フッ素化剤がトリアルキルアミン- HF 錯体である、(1)から(4)に記載の方法。

(6) フッ素化剤がトリエチルアミン-3HF錯体である、(1)から(4)に記載の方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる基質は、 α 位、 β 位、または γ 位の置換基によって活性化された水素原子を有する化合物、シリルエーテル化合物、若しくは官能基として、不飽和基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基を有する化合物、或いはヘテロ原子を持つ事のある3員環以上の多員環化合物である。

これらの基質は、例えば、ハロゲン化合物類のハロゲン-フッ素交換、オレフィンやアルキン等の不飽和基のハロフルオロ化、或いはフルオロスルフェニル化、ニトロフルオロ化、アルコールや糖類の水酸基のフッ素化、アミノ基、ジアゾ基、トリアゼノ基、またはイソシアノ基の脱ジアゾフッ素化等に代表される該官能基のフッ素への変換、環状化合物類の開環フッ素化、1,3-ジチオランやヒドラゾン等のgem-ジフッ素化、オルソチオエステル類のgem-トリフッ素化、酸化的フッ素化、還元的フッ素化反応やシリルエーテル類の脱保護反応等を起こし得る化合物である。

【0010】

具体的には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、ブテン、2,3-ジメチルブテン、メチレンシクロヘキセン、5 α -コレステ-2-エン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、オキソラン、シクロヘキセンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロドデセンオキシド、アルキルオキシラン、スチレンオキシド、ノルボルネンオキシド、アジリジン、アジリン、チイラン、アゼチジン、アゾリジン、チアゾリジン、1,3-ジチアン等のヘテロ原子を有する事のある環状化合物類、また電子吸引性基を持つ為に求核性が高まった芳香族化合物類や芳香族ジアゾニウム塩、複素環化合物類、例えば、インダノン、シクロペントノン、 γ -ブチロラクトン、メバロノラクトン、プロモアセトン、ベンゼン

スルホン酸、ナフタレンスルホン酸、チオ安息香酸、チオ安息香酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチルやトリクロロピリミジン等が挙げられる。更には、官能基として水酸基を有するアルコールや糖類、グリコシド、単糖無水物、オリゴ糖や多糖類等があり、例えば、アリルアルコール、アリルベラトロール、シトロネラル、 α -D-グルコピラノース、 β -D-フルクトフラノース、 α -D-xyl-ヘキソピラノース-4-ウロース、 β -D-グルコピナルロン酸等が挙げられる。その他にも、不飽和結合を有するプロピレン、ブテン、トラン、アセチレン類やフラーレン等の籠状炭化水素類等であるが、これらは他の官能基を複数持つ事があっても良い。

他の官能基とは、例えば、1級、2級、及び3級の単独、または複数の水酸基、チオール基、ホルミル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフェニル基、チオカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ジアゾ基等であるが、有機化合物だけに限らず、無機化合物やポリマーの表面に該官能基を導入した材料、或いは同様の有機-無機ハイブリッド材料に対しても適用出来る。当然ながら、本発明はこれらの具体例にのみ限定されるものではない。

【0011】

フッ素化剤は、通常、フッ素試薬として利用可能なものであり、熱暴走の恐れのない含フッ素化合物であれば用いる事が出来るが、好ましいのは、ピリジン-HF錯体、メラミン-HF錯体、アルキルアミン-HF錯体等のHF-塩基類である。中でもトリエチルアミン- n HF錯体（ n は通常、整数）のトリエチルアミン-3HFが、蒸留可能であり、腐食性が無く、ガラス容器が使用出来る等の簡便な取り扱いが可能である事から特に好ましい。

フッ素化剤以外にも該反応を促進する目的で反応剤を共存させる事が出来る。例えば、1,3-ジチアン等のgem-ジフッ素化ではNBS、DBHや塩化硫黄等を用い、オレフィンやアルキンのハロフルオロ化、或いはフルオロスルフェニル化ではHF-塩基と共にスルフリル化合物を用いる。

【0012】

反応は、回分式、半回分式、或いは連続方式での実施が可能であり、例えば、

通常の回分反応器等にマイクロ波が漏れて障害が起きない様にシールドを施し、マイクロ波を照射するだけで良い。この目的には、マイクロ波オープンが好適であり、市販の化学合成用オープンを用いる事も出来る。照射に用いるマイクロ波の振動数は0.3から300GHzの範囲であれば良く、通常は1から30GHzが好ましいが、30から300GHzのミリ波や0.3から1GHz未満の領域の電磁波を使う事も出来る。照射は連続的、或いは断続的に温度を制御しながら行う等の方法を適宜選択する事が出来る。

殆どの場合、照射時間は熱反応の場合に比べて短時間で済み、0.1分から60分で反応を行う事が好ましい。特に好ましい照射時間は1分から30分である。しかし、必要に応じて長時間のマイクロ波照射を行う事も出来る。

反応温度は基質、フッ素化剤、及び反応生成物が安定な範囲で実施可能であり、通常25℃前後の室温から300℃の範囲が好ましいが、必要に応じて室温以下、或いは通常の熱反応と同様に室温から200℃の温度範囲で温度を制御して行う事も出来る。

【0013】

含フッ素化合物の使用量は、基質の対象となる官能基1モルに対して1モル以上を用いる事が好ましいが、過剰、或いは化学量論的に不足のまま反応させても良い。

該フッ素化反応を進行させる上で溶媒を用いる必要は無いが、攪拌を充分行う為や温度上昇を防ぐ為に溶媒を用いても良い。好ましい溶媒としては、基質、フッ素化合物や生成物に対して不活性な脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、芳香族ハロゲン化炭化水素、ニトリル、エーテル類等であり、適宜これらから選択して用いる事が出来る。

マイクロ波照射が終了した後は、通常の熱反応の場合と同様な後処理、抽出、蒸留、濾過等を施して反応生成物を分離すれば良い事は言うまでもない。

【0014】

【実施例】

以下に、本発明を実施例、参考例、及び比較例によって具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

フッ素化反応は、ピラミッド型分配器による連続的な均一照射が可能なマイクロ波オープン（幅、奥行き 55 cm、高さ 70 cm、出力 1 KW、周波数 2.46 GHz）内に、還流冷却器を備えた 5 ml のフッ素樹脂（PFA）製反応器を設置して行った。

【0015】

実施例 1

基質としてシクロヘキセンオキサイド (1mmol:0.1g) とフッ素化剤としてトリエチルアミン-3HF (0.6mmol:0.1g) を加え攪拌せずに、マイクロ波を 2 分間照射した。マイクロ波照射終了後、室温まで冷却し、反応生成液を水 15 ml 中に注いで、ジエチルエーテル 15 ml で 3 回抽出を行った。抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、適量の無水炭酸カリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧除去した後、カラムクロマトグラフィー (Hexane:Et₂O=1:1) で精製した。生成物として、trans-2-Fluorocyclohexanol が収率 71% (純度 98% 以上) で得られた。

【0016】

比較例 1

実施例 1 に於いてマイクロ波を照射せず、反応温度 115℃、4 時間の条件で実施した以外は同様に行った。生成物である、trans-2-Fluorocyclohexanol の収率は 61% であった。

【0017】

実施例 2

実施例 1 と同様の装置を用いて、シクロドデセンオキシド (1mmol:0.17g、異性体比=31:69) と Et₃N-3HF (0.6mmol:0.1g) を入れて、マイクロ波を 10 分間照射した以外は実施例 1 と同様にして行った。生成物として 2-Fluorocyclododecanol が収率 76% で得られた。

【0018】

比較例 2

実施例 2 に於いてマイクロ波を照射せず、反応温度 155℃、4 時間の条件で実施した以外は同様に行った。生成物である、2-Fluorocyclododecanol の収率は

54%であった。

【0019】

実施例 3

実施例 1 と同様の装置を用いて、シクロオクテンオキシド (1mmol) と $\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1mmol) を入れて、マイクロ波を 10 分間照射した以外は実施例 1 と同様にして行った。生成物として trans-2-Fluorocyclooctanol が収率 68% で得られた。

【0020】

比較例 3

実施例 3 に於いてマイクロ波を照射せず、反応温度 155℃、4 時間の条件で実施した以外は同様に行った。生成物である、trans-2-Fluorocyclooctanol の収率は 54% であった。

【0021】

実施例 4

基質としてシクロドデカン-1,4,8-トリエンモノオキシド (1mmol) と $\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1mmol) を入れて、マイクロ波を 2 分間照射した以外は実施例 1 と同様にして行った。生成物として 2-Fluorocyclododecane-6,10-diene-1-ol が収率 78% で得られた。

【0022】

比較例 4

実施例 4 に於いてマイクロ波を照射せず、反応温度 155℃、4 時間の条件で実施した以外は同様に行った。生成物である、2-Fluorocyclododecane-6,10-diene-1-ol の収率は 51% であった。

【0023】

実施例 5-12、及び比較例 5-12

表 1 に、マイクロ波照射下のフッ素化反応（実施例）と熱反応の比較例を纏めて記載した。

【0024】

【表1】

表1 実施例及び比較例

反応例	基質 フッ素化剤(反応剤)	生成物 温度℃	時間 min	収率%
(ヒドロフルオリ化): 2,3-ジメチル-2-ブテン→2-フルオロ-2,3-ジメチルブタン				
実施例5	トリエチルアミン-3HF	室温	5	77
比較例5	トリエチルアミン-3HF	100	60	72
(ハロフルオリ化): シクロブテン→1-ブromo-2-フルオロブタン				
実施例6	トリエチルアミン-3HF (NBS)	室温	5	98
比較例6	トリエチルアミン-3HF (NBS)	室温	60	95
(ハロゲン-フッ素交換): 2,4,6-トリクロロ-5-メチルピリジン→2,4,6-トリフルオロ-5-メチルピリジン				
実施例7	トリエチルアミン-3HF	室温	5	94
比較例7	トリエチルアミン-3HF	60	360	91
(脱シアゾフッ素化): ベンゼンシアゾニウムテトラフルオロボレート→フルオロベンゼン				
実施例8	トリエチルアミン-3HF	室温	10	96
比較例8	トリエチルアミン-3HF	40	480	76
(シリエテル類の脱保護反応): 1,3-ブタンジオールの1-tert-ブチルジフェニルシリエテル→1,3-ブタンジオール				
実施例9	トリエチルアミン-3HF	室温	5	89
比較例9	トリエチルアミン-3HF	80	480	82
(還元的フッ素化): 2-アダマンタン→2-フルオロアダマンタン				
実施例10	ピリジン-HF (トリエチルシラン)	室温	5	78
比較例10	ピリジン-HF (トリエチルシラン)	60	60	68
(糖類のフッ素化): β-D-グルコピラノシルフロリトテトラアセート→β-D-グルコピラノシルフロリト				
実施例11	トリエチルアミン-3HF	室温	5	84
比較例11	トリエチルアミン-3HF	60	120	68
(糖類のフッ素化): β-D-グルコピラノシルテトラアセート→β-D-グルコピラノシルフロリト				
実施例12	トリエチルアミン-3HF	室温	10	61
比較例12	トリエチルアミン-3HF	室温	180	0

【0025】

実施例13

実施例 1 に於いて 10 ml の PFA 製反応容器を用いて、3-フェニルプロピルメチルスルホネート (1mmol) と $\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (1.2mmol) を入れて、マイクロ波を 2 分間照射した以外は実同様にして行った。生成物として 1-Fluoro-3-phenirupropane が収率 80% で得られた。

【0026】

比較例 13

実施例 13 に於いて、3-フェニルプロピルメチルスルホネート (1mmol) と $\text{Et}_3\text{N}-3\text{HF}$ (10mmol) を、アセトニトリル溶媒 (1ml) 中、80℃で 100 時間反応を行い、生成物の収率を調べた。1-Fluoro-3-phenirupropane の収率は其々次の通りであった。

10 時間後の収率	12%	20 時間後の収率	20%
38 時間後の収率	44%	54 時間後の収率	74%
79 時間後の収率	80%	100 時間後の収率	80%

【0027】

【発明の効果】

上記の詳細な説明、及び実施例による具体的な例示によって明らかな様に、本発明によればトリエチルアミン-3HF の様に安定で、実用上、腐食性の無い HF-塩基錯体を用いて、種々の基質、若しくは種々のフッ素化反応、例えば、 α 位、 β 位、または γ 位の置換基によって活性化された水素原子を有する化合物、シリルエーテル化合物、或いは官能基として、不飽和基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、またはジアゾニウム基を有する化合物、若しくはヘテロ原子を持つ事のある 3 員環以上の多員環化合物等の種々の基質に対する開環フッ素化、不飽和化合物のハロフルオロ化、或いはフルオロスルフェニル化、ハロゲン-フッ素交換、脱ジアゾフッ素化、1, 3-ジチオランやヒドラゾン類の gem-ジフッ素化、或いはシリルエーテル類の脱保護反応等を、熱反応の場合に比べて穏やかな条件下に短時間で効率的に進行させる事が出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基質に対するフッ素化反応を、穏やかな条件下に短時間で安全かつ効率的に進行させる方法を提供する。

【解決手段】 基質と例えばH F－塩基錯体のようなフッ素化剤を、必要に応じて反応剤を共存させ、マイクロ波及び／又はマイクロ波近傍の電磁波照射下に反応させる。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-358249
受付番号	50201869625
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 8 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社
2. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.